

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-031810

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.Cl.

C08L 23/16  
B29D 23/00  
B29D 29/00  
B29D 31/00  
C08F210/18  
C08J 9/04  
C08K 3/00  
C08K 3/08  
C08K 3/10  
C08K 5/00  
C08K 5/5415  
C08K 5/5425  
C08L 83/05  
C08L 83/07  
C09K 3/10  
F16F 15/08  
H01B 3/28  
// B29K 83:00  
B29L 29:00  
B29L 31:26  
B29L 31:32

(21)Application number : 11-209074

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC  
SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.07.1999

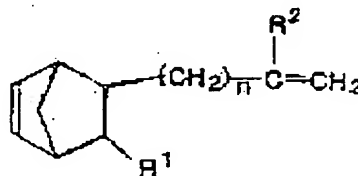
(72)Inventor : SHIRATA TAKASHI  
KIKUCHI YOSHIHARU  
KAWASAKI MASAOKI  
NAKAMURA TSUTOMU  
HIRABAYASHI SADAOKI  
YOSHIDA TAKEO

## (54) CROSSLINKABLE RUBBER COMPOSITION AND ITS USE

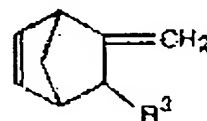
### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition having a high crosslinking rate and productivity, capable of hot-air crosslinking in a hot-air vulcanization tank or the like, and useful for automotive weather strips and the like by including a specific copolymer rubber, a polysiloxane and a specific SiH group-contg. compound.

**SOLUTION:** This composition comprises (A) an ethylene/ $\alpha$ -olefin/ nonconjugated polyene random copolymer rubber; wherein the nonconjugated polyene has constituent unit derived from at least one of terminal vinyl group- contg. norbornene compound of the formula I (n is 0-10; R<sup>1</sup> is H or a 1-10C alkyl; R<sup>2</sup> is H or a 1-5C alkyl) or formula II (R<sup>3</sup> is H or a 1-10C alkyl), (B) an alkenyl group-contg. organopolysiloxane and (C) a SiH group-contg. compound having at least two SiH groups



I



II

in one molecule, and pref. furthermore (D) a catalyst and (E) a reaction inhibitor.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31810

(P2001-31810A)

(43) 公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 23/16		C 0 8 L 23/16	3 J 0 4 8
B 2 9 D 23/00		B 2 9 D 23/00	4 F 0 7 4
29/00		29/00	4 F 2 1 3
31/00		31/00	4 H 0 1 7
C 0 8 F 210/18		C 0 8 F 210/18	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数56 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-209074

(22) 出願日 平成11年7月23日(1999.7.23)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 白 田 孝

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋可能なゴム組成物およびその用途

## (57) 【要約】

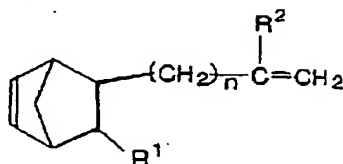
【解決手段】本発明の架橋可能なゴム組成物は、特定のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物、および必要に応じて触媒、反応抑制剤を含有してなる。本発明の自動車用ウェザーストリップ、ホース、防振ゴム、ベルト、シール材、発泡体、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品、OA機器用ロール、工業用ロール、土木建築用止水シート、家庭用ゴム製品は、上記組成物からなる。

【効果】上記組成物は、架橋速度が速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れ、HAV、UHFなどの熱空気架橋が可能で、しかも耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性、耐摩耗性、耐金型汚染性などの特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】非共役ポリエンが下記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）と、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン（B）と、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物（C）とからなることを特徴とする請求項1に記載の架橋可能なゴム組成物；

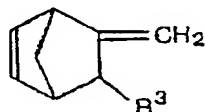
【化1】



…〔I〕

【式中、nは0ないし10の整数であり、  
R<sup>1</sup> は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、  
R<sup>2</sup> は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である】、

【化2】



…〔II〕

【式中、R<sup>3</sup> は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である】。

【請求項2】前記ゴム組成物が、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン（B）およびSiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物（C）の他に、触媒（D）を含有してなることを特徴とする請求項1に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項3】前記ゴム組成物が、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン（B）、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物（C）および触媒（D）の他に、反応抑制剤（E）を含有してなることを特徴とする請求項2に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項4】前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）が、（i）エチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）が40/60～95/5の範囲にあり、（ii）ヨウ素価が0.5～50の範囲にあり、（iii）135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～1.0 dl/gの範囲にあり、（iv）動的粘弾性測定器より求めた分岐指数が5以上であるこ

とを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項5】前記触媒（D）が白金系触媒であることを特徴とする請求項2または3に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載のゴム組成物が熱風で架橋可能であり、該ゴム組成物をシート状に成形した後熱風架橋して得られる熱風架橋ゴムシートは、HBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150℃で22時間熱処理後の圧縮永久歪み（CS）が70%以下であり、150℃で72時間熱老化後の引張強さ保持率が50～300%であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項7】自動車用ウェザーストリップの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項8】前記自動車用ウェザーストリップが、ドアウェザーストリップ、トランクウェザーストリップ、ラゲージウェザーストリップ、ルーフサイドレールウェザーストリップ、スライドドアウェザーストリップ、ベンチレータウェザーストリップ、スライディングルーフパネルウェザーストリップ、フロントウインドウェザーストリップ、リヤウインドウェザーストリップ、クォーターウインドウェザーストリップ、ロックピラーウェザーストリップ、ドアガラスアウナーウェザーストリップ、ドアガラスインナーウェザーストリップ、ダムウインドシールド、クラスランチャネル、ドアミラー用ブラケット、シールヘッドランプまたはシールカウルトップであることを特徴とする請求項7に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項9】自動車用ホース、送水用ホースまたはガス用ホースの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項10】前記自動車用ホースが、ブレーキホース、ラジエーターホース、ヒーターホースまたはエアークリーナーホースであることを特徴とする請求項9に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項11】自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴムまたは建築用免震ゴムの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項12】前記自動車用防振ゴムが、エンジンマウント、液封エンジンマウント、ダンパーブーリー、チェーンダンパー、キャブレターマウント、トーションダンパー、ストラットマウント、ラバースパッシュ、バンパゴム、ヘルパーゴム、スプリングシート、ショックアブソーバー、空気ばね、ボディマウント、バンパガード、マフラーサポート、ゴムカップリング、センターベアリングサポート、クラッチ用ゴム、デフマウント、サスペン

ションブッシュ、すべりブッシュ、クッションストラップバー、ストッパ、ハンドルダンパー、ラジエーターサポーターまたはマフラーハンガーであることを特徴とする請求項11に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項13】前記鉄道用防振ゴムが、スラブマット、バラスマットまたは軌道マットであることを特徴とする請求項11に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項14】前記産業機械用防振ゴムが、エキスパンションジョイント、フレキシブルジョイント、ブッシュ、またはマウントであることを特徴とする請求項11 10 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項15】伝動ベルトまたは搬送用ベルトの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項16】前記伝動ベルトが、Vベルト、平ベルトまたは歯付きベルトであることを特徴とする請求項15に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項17】前記搬送用ベルトが、軽搬送用ベルト、円筒形ベルト、ラフトップベルト、フランジ付き搬送用ベルト、U型ガイド付き搬送用ベルトまたはVガイド付 20 き搬送用ベルトであることを特徴とする請求項15に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項18】自動車用カップ・シール材または産業機械用シール材の製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項19】前記自動車用カップ・シール材が、マスタシリンダーピストンカップ、ホイールシリンダーピストンカップ、等速ジョイントブーツ、ピンブーツ、カストカバー、ピストンシール、パッキン、Oリングまたは 30 ダイアフラムであることを特徴とする請求項18に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項20】前記産業機械用シール材が、コンデンサーパッキン、Oリングまたはパッキンであることを特徴とする請求項18に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項21】自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジまたは他の発泡体の製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項22】前記自動車用ウェザーストリップスポンジが、ドアウェザーストリップスポンジ、ボンネットウェザーストリップスポンジ、トランクルームウェザーストリップスポンジ、サンルーフウェザーストリップスポンジまたはコーナースポンジであることを特徴とする請求項21に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項23】前記建築用シールスポンジが、ガスケット、エアータイト、目地材または戸当たり部のシールスポンジであることを特徴とする請求項21に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項24】前記他の発泡体が、ホース保護用スポンジ、クッション用スポンジ、断熱スポンジまたはシミュレーションパイプであることを特徴とする請求項21に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項25】被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品および半導電ゴム部品の製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項26】OA機器用ロールまたは工業用ロールの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項27】前記OA機器用ロールが、帯電ロール、転写ロール、現像ロールまたは給紙ロールであることを特徴とする請求項26に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項28】前記工業用ロールが、製鉄用ロール、製紙用ロールまたは印刷用電線ロールであることを特徴とする請求項26に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項29】土木建築用止水シートの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項30】家庭用ゴム製品の製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項31】前記家庭用ゴム製品が、雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラテックスまたはゴルフボールであることを特徴とする請求項30に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項32】常温での架橋が可能であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項33】反応射出成形(RIM)用に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項34】室温架橋ゴム(RTV)用に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項35】前記室温架橋ゴム(RTV)用のゴム組成物が、建築用シーラントまたは接着剤として用いられることを特徴とする請求項34に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項36】熱可塑性エラストマーの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項37】エンジニアリングプラスチックの改質に用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項38】請求項1～6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする自動車用ウェザーストリップ。

50 【請求項39】請求項1～6のいずれかに記載の架橋可

能なゴム組成物からなることを特徴とするホース。

【請求項 40】前記ホースが、自動車用ホース、送水用ホースまたはガス用ホースであることを特徴とする請求項 39 に記載のホース。

【請求項 41】請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする防振ゴム。

【請求項 42】前記防振ゴムが、自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴムまたは建築用免震ゴムであることを特徴とする請求項 41 に記載の防振ゴム。

【請求項 43】請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするベルト。

【請求項 44】前記ベルトが、伝動ベルトまたは搬送用ベルトであることを特徴とする請求項 43 に記載のベルト。

【請求項 45】請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするシール材。

【請求項 46】前記シール材が、自動車用カップ・シール材または産業機械用シール材であることを特徴とする請求項 45 に記載のシール材。

【請求項 47】請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする発泡体。

【請求項 48】前記発泡体が、自動車用ウェザーストリップスポンジまたは建築用シールスポンジであることを特徴とする請求項 47 に記載の発泡体。

【請求項 49】請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなる被覆材で被覆されていることを特徴とする被覆電線。

【請求項 50】請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする電線ジョイント。

【請求項 51】請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする電気絶縁部品。

【請求項 52】請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする半導電ゴム部品。

【請求項 53】請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする O A 機器用ロール。

【請求項 54】請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする工業用ロール。

【請求項 55】請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする土木建築用止水シート。

【請求項 56】請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする家庭用ゴム製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、架橋（加硫）可能なゴム組成物およびその用途に関し、さらに詳しくは、架橋速度が速く生産性に優れ、HAV（ホットエアー加硫槽）、UHF（極超短波電磁波）などの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性、摩耗性に優れ、プレス架橋成形やインジェクション架橋成形した場合に、金型汚染が少なく強度特性に優れる、架橋可能なゴム組成物およびその用途に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】EPDMなどのエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、一般に、耐候性、耐熱性、耐オゾン性に優れており、自動車用工業部品、工業用ゴム製品、電気絶縁材、土木建築用材、ゴム引き布などに用いられている。

【0003】従来のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、シリコンゴムなどに比べて耐圧縮永久歪み性が劣るという欠点がある。この欠点を解決する方法としてイオウ加硫からパーオキサイド架橋にするとの方法は効果的であるが、この方法では、HAV（ホットエアー加硫槽）、UHF（極超短波電磁波）などの熱空気架橋をする場合、ゴム表面が架橋しない、あるいは崩壊（デグラデーション）を起こし耐傷付き性が著しく劣るという欠点がある。この原因は、パーオキサイドが架橋に関与せずゴム表面が酸素と触れることで崩壊が進むためであり、酸素を遮断するスチーム架橋、被鉛架橋などで架橋させればゴム表面の耐傷付き性は改良されるものの、生産コストの面で不利となる。

【0004】また特開平4-154855号公報には、HAVで熱空気架橋可能なEPDM/SiH/Pt系化合物からなるオレフィン系ゴム組成物が開示されているが、このゴム組成物の耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性は十分に満足するものではなかった。

【0005】また、特開平7-33924号公報には、エチレン・プロピレン・ジェン共重合体ゴムに、少なくとも1つの反応性基を有するポリシロキサンを添加してなるゴム組成物をパーオキサイド架橋することにより、熱空気架橋が可能で、耐傷付き性に優れたゴムを得ることができると記載されている。

【0006】しかしながら、本願発明者らは、この公報に記載されている発明を追試し、その結果、上記ゴム組成物にパーオキサイドを添加することにより架橋効率は高くなってはいるものの、パーオキサイドラジカルがシロキサンの付加反応を起こさせると同時に、ポリマーラジカルを発生させるため、架橋後のゴム製品表面の耐傷付き性は実用に耐えうるものではないことを確認している。

【0007】一方、上記特性のほかにも耐摩耗性に優れ

ることが望まれている。耐摩耗性が求められる理由として、たとえば自動車用グラスランやワイバースレードなどはガラスとの摺動部が摩耗し製品寿命が短くなるからである。

【0008】また、プレス成形やインジェクション成形する場合には、耐金型汚染性に優れることが要求される。金型汚染の原因のひとつには、ゴム劣化物や配合物などが金型表面に堆積することにより発生することが知られている。この堆積物が増加すると架橋ゴム製品表面に傷が付く、外観不良となる。このため、金型をまめに洗淨する必要があるが、この洗淨時間が生産コストアップに繋がるという欠点がある。

【0009】このような金型汚染対策として、特開平10-227778号公報には、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムにシリコンゴムをブレンドすることにより金型汚染の少ないゴム組成物を提供できることが記載されている。

【0010】しかしながら、このゴム組成物は確かに金型汚染が少ないものの、強度特性がやや劣るという欠点がある。強度特性が低下する理由は、有機過酸化物質架橋剤を用いた場合、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの架橋速度がシリコンゴムの架橋速度に比べて遅く、共架橋性が劣るためと考えられる。

【0011】したがって、生産コストに優れる熱空気架橋(HAV、UHFなど)で架橋することができ、さらに耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性、耐摩耗性に優れ、プレス架橋成形やインジェクション架橋成型する場合には、耐金型汚染性、強度特性に優れるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム組成物の出現が望まれている。

【0012】そこで、本願発明者らは、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム組成物について鋭意研究し、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)と、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物

(C)、および必要に応じて触媒(D)、反応抑制剤(E)からなるゴム組成物は、生産コストに優れる熱空気架橋(HAV、UHFなど)で架橋でき、しかも耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性および耐摩耗性に優れ、プレス架橋成形やインジェクション架橋成形した場合には、金型汚染が少なく、強度特性に優れる成形体を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、架橋速度が速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れ、熱空気架橋(HAV、UHFなど)で架橋することが可能であり、しかも、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性、耐

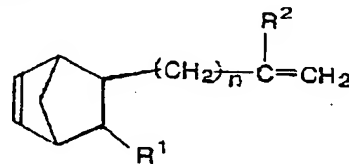
摩耗性、耐金型汚染性などの特性に優れる架橋ゴム成形体を調製することができる、架橋可能なゴム組成物およびその用途を提供することを目的としている。

【0014】

【発明の概要】本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、非共役ポリエンが下記一般式【I】または【II】で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)と、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物(C)とからなることを特徴としている。

【0015】

【化3】

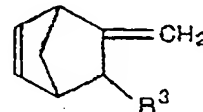


...【I】

【0016】【式中、nは0ないし10の整数であり、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基である。】

【0017】

【化4】



...【II】

【0018】【式中、R<sup>3</sup>は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基である。】

本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)およびSiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物(C)の他に、必要に応じて触媒(D)、さらには反応抑制剤(E)を含有させることができる。

【0019】前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、(i)エチレンと炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)が40/60~95/5の範囲にあり、(ii)ヨウ素価が0.5~50の範囲にあり、(iii)135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度[ $\eta$ ]が0.3~10dl/gの範囲にあり、(iv)動的粘弾性測定器より求めた分岐指数が5以上である。

【0020】中でも、前記(i)、(ii)、(iii)および(iv)の物性の他に、(v)GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)が3~100であり、(vi)

該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100gに対し、ジクミルパーオキサイド0.01モルを用い、170°Cで10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度( $\nu$ )が $1.5 \times 10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup>以上である

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が好ましい。中でも、前記(i)、

$$0.04 \times 10^{-19} \leq \log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \quad \dots [II]$$

で表わされる関係を満足するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)がより好ましい。

【0021】前記(i)～(vii)の物性を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、たとえば下記化合物(H)および(I)を主成分として含有する触媒を用い、重合温度30～60°C、重合圧力4～12kgf/cm<sup>2</sup>、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比(非共役ポリエン/エチレン)0.01～0.2の条件で、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンおよび前記一般式[I]または[II]で表わされるノルボルネン化合物を共重合することにより得られる。

(H)  $VO(OR)_nX_n$ 。(式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1～3の整数である)で表わされる可溶性バナジウム化合物、または $VX_n$  (Xはハロゲン原子である)で表わされるバナジウム化合物。

(I)  $R'_mAlX'_m$ 。(R'は炭化水素基であり、X'はハロゲン原子であり、mは1～3の整数である)で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0022】前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のソックスレー抽出(溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325)後の不溶解分が1%以下であることが好ましい。

【0023】前記触媒(D)としては、白金系触媒が好ましく用いられる。本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース；自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材；自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジまたは他の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA機器用ロール、工業用ロール；家庭用ゴム製品；土木建築用止水シート；建材シーラントなどの製造の際に好適に用いられる。

【0024】前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)を含有してなる、本発明に係るゴム組成物は、常温での架橋が可能で室温架橋ゴム(RTV)用に好適に用いることができるし、また、反

\* (ii)、(iii)、(iv)、(v)および(vi)の物性の他に、(vii) 100°Cでのメルトフローカーブから求めた、ずり応力 $0.4 \times 10^6$  dyn/cm<sup>2</sup>を示すときのずり速度 $\gamma_1$ とずり応力 $2.4 \times 10^6$  dyn/cm<sup>2</sup>を示すときのずり速度 $\gamma_2$ との比 $\gamma_2/\gamma_1$ と、前記有効網目鎖密度( $\nu$ )との比が、一般式[II]

応射出成形(RIM)用に好適に用いられる。また、水架橋ゴムの原料に用いることができる。さらに、熱可塑性エラストマーの製造の際に用いることができるし、熱可塑性樹脂の改質やエンジニアリングプラスチックの改質にも用いることができる。

【0025】本発明に係る自動車用ウェザーストリップ、ホース(自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース)、防振ゴム(自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム)、ベルト(伝動ベルト、搬送用ベルト)、シール材(自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材)、発泡体(自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジおよび他の発泡体)、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品、OA機器用ロール、工業用ロール、土木建築用止水シートおよび家庭用ゴム製品は、本発明に係る架橋可能なゴム組成物からなることを特徴としている。

【0026】なお、明細書中の「架橋ゴム成形体」の語は、非発泡体のみを指す場合と、非発泡体と発泡体の両方を指す場合がある。

【0027】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る架橋可能なゴム組成物およびその用途について具体的に説明する。

【0028】本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物(C)、および必要に応じて触媒(D)、反応抑制剤(E)から構成されている。

【0029】本発明に係る架橋可能なゴム組成物としては、ゴム組成物をシート状に成形した後熱風架橋して得られる架橋ゴムシートが、HBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150°Cで22時間熱処理後の圧縮永久歪み(CS)が70%以下であり、150°Cで72時間熱老化後の引張強さ保持率が50～300%であることが好ましい。

【0030】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、エチレンと、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

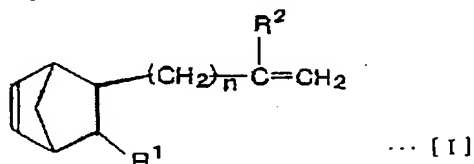


【0031】このような炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3～10の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

【0032】これらの $\alpha$ -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。本発明で用いられる非共役ポリエンは、下記的一般式【I】または【I'】で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

【0033】

【化5】

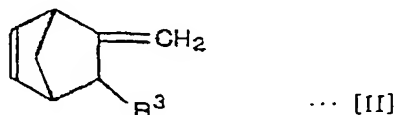


【0034】一般式【I】において、nは0ないし10の整数であり、R<sup>1</sup> は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、R<sup>2</sup> の炭素原子数1～10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

【0035】R<sup>1</sup> は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。R<sup>2</sup> の炭素原子数1～5のアルキル基の具体例としては、上記R<sup>1</sup> の具体例のうち、炭素原子数1～5のアルキル基が挙げられる。

【0036】

【化6】



【0037】一般式【II】において、R<sup>3</sup> は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。R<sup>3</sup> のアルキル基の具体例としては、上記R<sup>1</sup> のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

【0038】上記一般式【I】または【II】で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-

(2-プロベニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロベニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-エチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2,3-トリメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネンなどが挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-(2-プロベニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0039】上記のような諸成分からなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(A)は、以下のような特性を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、(a)エチレンで導かれる単位と(b)炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン(以下単に $\alpha$ -オレフィンということがある)から導かれる単位とを、40/60～95/5、好ましくは50/50～90/10、さらに好ましくは55/45～85/15、特に好ましくは60/40～80/20のモル比

[(a)/(b)]で含有している。

【0040】このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のヨウ素価は、0.5～50(q/100q)、好ましくは0.8～40(q/100q)、さらに好ましくは1～30(q/100q)、特に好ましくは1.5～25(q/100q)である。

【0041】このヨウ素価が上記範囲内にあると、架橋効率の高いゴム組成物が得られ、耐圧縮永久歪みに優れるとともに、耐環境劣化性(=耐熱老化性)に優れた

架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.3~10dl/g、好ましくは0.5~8dl/g、さらに好ましくは0.7~6dl/g、特に好ましくは0.8~5dl/gであることが望ましい。

【0042】この極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪みに優れるとともに、加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(iv) 分岐指数

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)の動的粘弾性測定器より求めた分岐指数は5以上、好ましくは7以上、さらに好ましくは9以上、特に好ましくは10以上である。この分岐指数の値が5より小さいと、高ずり速度領域での粘度が高くなり、流動性が悪化するため、ロール加工性および押出加工性が悪くなる。

【0043】中でも、上記(i)~(iv)の物性の他に、下記(v)、(vi)の物性を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が好ましい。

(v) 分子量分布(Mw/Mn)

$$0.04 \times 10^{-19} \leq \log(\tau_2/\tau_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \quad \dots [III]$$

で表わされる関係を満足している。

【0046】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、 $\log(\tau_2/\tau_1)$ と有効網目鎖密度 $(\nu)$ との比 $[\log(\tau_2/\tau_1)/\nu]$ が $0.04 \times 10^{-19} \sim 0.20 \times 10^{-19}$ 、好ましくは $0.042 \times 10^{-19} \sim 0.19 \times 10^{-19}$ 、さらに好ましくは $0.050 \times 10^{-19} \sim 0.18 \times 10^{-19}$ である。

【0047】この比 $[\log(\tau_2/\tau_1)/\nu]$ が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性および耐圧縮永久歪みに優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

【0048】本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、下記化合物(H)および(I)を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度30~60℃、特に30~59℃、重合圧力4~12kgf/cm<sup>2</sup>、特に5~8kgf/cm<sup>2</sup>、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比(非共役ポリエン/エチレン)0.01~0.2の条件で、エチレンと、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンと、上記一般式[I]または[II]で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム

\*エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のGPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)は、2~200、好ましくは2.5~150、さらに好ましくは3~120、特に好ましくは5~100である。

【0044】この分子量分布(Mw/Mn)が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(vi) 有効網目鎖密度 $(\nu)$  [架橋密度の指標]

10 エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100gに対し、ジクミルパーオキサイド0.01モルを用い、170℃で10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度 $(\nu)$ が $1.5 \times 10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup>以上、好ましくは $1.8 \times 10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup>以上、さらに好ましくは $2.0 \times 10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup>以上である。

【0045】この有効網目鎖密度 $(\nu)$ が $1.5 \times 10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup>以上であると、耐圧縮永久歪みに優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

20 (vii)  $\log(\tau_2/\tau_1)/\nu$

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、100℃でのメルトフローカーブから求めた、ずり応力 $0.4 \times 10^6$  dyn/cm<sup>2</sup>を示すときのずり速度 $\tau_1$ とずり応力 $2.4 \times 10^6$  dyn/cm<sup>2</sup>を示すときのずり速度 $\tau_2$ との比 $\tau_2/\tau_1$ と、前記有効網目鎖密度 $(\nu)$ との比が、一般式[I II]

ム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中に行なうのが好ましい。

(H)  $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$  (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1~3の整数である)で表わされる可溶性バナジウム化合物、または $\text{VX}_3$  (Xはハロゲン原子である)で表わされるバナジウム化合物。

【0049】上記可溶性バナジウム化合物(H)は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式 $\text{VO}(\text{OR})_a\text{X}_b$ または $\text{V}(\text{OR})_c\text{X}_d$  (式中、Rは炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ )で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げることができる。

【0050】より具体的には、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VO}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{VOBr}_3$ 、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VO}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$ などを例示することができる。

50 (I)  $\text{R}'_n\text{AlX}_{3-n}$  (R'は炭化水素基であり、

X' はハロゲン原子であり、mは1～3の整数である）で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0051】上記有機アルミニウム化合物（I）としては、具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^1 \dots A1$ （ $OR^1$ ） $\dots$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0052】本発明において、上記化合物（H）のうち、 $VOC1$ 、で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物（I）のうち、 $A1(OC_2H_5)_2, C1/A1_2(OC_2H_5)_2, C1$ 、のブレンド物（ブレンド比は1/5以上）を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325）後の不溶解分が1%以下であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）が得られるので好ましい。

【0053】また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

【0054】また、本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、極性モノマーたとえば不飽和カルボン酸またはその誘導体（たとえば酸無水物、エステル）でグラフト変性されていてもよい。

【0055】このような不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フ

マル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ（2,2,1）ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などが挙げられる。

【0056】不飽和カルボンの酸無水物としては、具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸、ビシクロ（2,2,1）ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。これらの中でも、無水マレイン酸が好ましい。

【0057】不飽和カルボン酸エステルとしては、具体的には、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビシクロ（2,2,1）ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチルなどが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0058】上記の不飽和カルボン酸等のグラフト変性剤（グラフトモノマー）は、それぞれ単独または2種以上の組み合わせで使用されるが、何れの場合も前述したグラフト変性前のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム100g当たり、0.1モル以下のグラフト量にするのがよい。

【0059】上記のようなグラフト量が上記範囲にあるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）を用いると、耐寒性に優れた架橋ゴム成形体を提供し得る、流動性（成形加工性）に優れたゴム組成物が得られる。

【0060】グラフト変性したエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、前述した未変性のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムと不飽和カルボン酸またはその誘導体とを、ラジカル開始剤の存在下に反応させることにより得ることができる。

【0061】このグラフト反応は溶液に行なうこともできるし、熔融状態で行なってもよい。熔融状態でグラフト反応を行なう場合には、押出機の中で連続的に行なうことが最も効率的であり、好ましい。

【0062】グラフト反応に使用されるラジカル開始剤としては、具体的には、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-アミルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、 $\alpha, \alpha'$ -ビス（*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル）ベンゼン等のジアルキルパーオキサイド類；*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパー

オキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシフタレート等のパーオキシエステル類；ジシクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；およびこれらの混合物などが挙げられる。中でも半減期1分を与える温度が130～200℃の範囲にある有機過酸化物が好ましく、特に、ジシクロヘキサノンパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、ジ-*t*-アミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化物が好ましい。

【0063】また、不飽和カルボン酸またはその誘導体（たとえば酸無水物、エステル）以外の極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

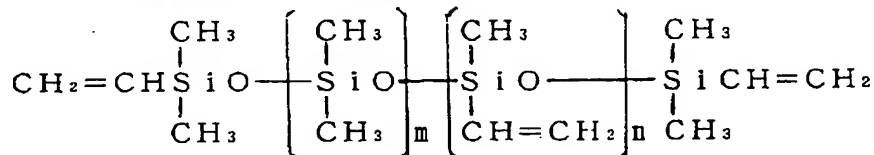
【0064】アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)

本発明で用いられるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)は、下記平均組成式(1)で示される。

【0065】 $R^1_n SiO_{(4-n)/2} \cdots$  (1)

この式(1)において、 $R^1$ は同一または異種の非置換または置換の1価炭化水素基であり、 $n$ は1.98～2.02の正数である。

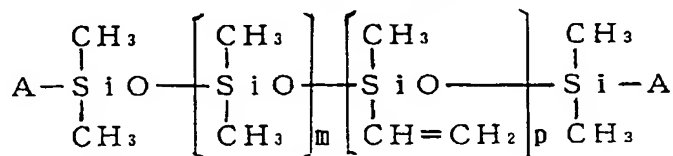
【0066】 $R^1$ としては、炭素原子数1～10、特に \*



【0071】(式中、 $m$ は正の整数であり、 $n$ は0以上の正数である。)、

※【0072】

※【化8】

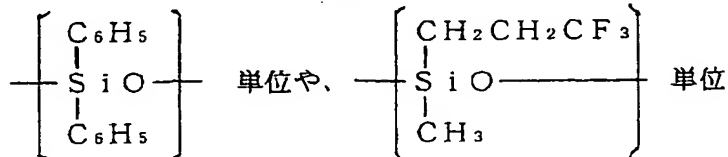


【0073】(式中、 $m$ は正の整数であり、 $p$ は2以上の整数であり、 $A$ は $-CH_3$ または $-OH$ 基である。)

★【0074】

【化9】

や、これらの主鎖に



\*炭素原子数1～8の1価炭化水素基が好適であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基などの脂肪族飽和炭化水素基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基等で置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などが挙げられる。より好ましい基はメチル基、ビニル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基である。

【0067】また、アルケニル基、好ましくは炭素原子数2～8のアルケニル基、特に好ましくはビニル基を少なくとも2個有していることが必要である。 $R^1$ 中のアルケニル基の含有量は、0.001～20モル%、特に0.025～6モル%であることが好ましい。

【0068】また、上記式(1)で示されるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)は、基本的には直鎖状であることが好ましいが、直鎖状、分岐状等の分子構造の異なる1種または2種以上を混合して使用してもよい。

【0069】上記オルガノポリシロキサン(B)は、平均重合度が100～20,000、特に3,000～10,000の範囲内にあることが好ましい。具体的に

【0070】

【化7】

【0075】を導入したものが例示される。

【0076】上記のようなオルガノポリシロキサン

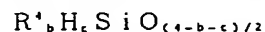
(B)は、それ自体公知の方法で合成される。たとえばアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)の合成法の詳細は、特願平10-227778号明細書にシリコンゴムの合成法として記載されている。

【0077】本発明においては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)とのブレンド比率[(A)/(B)]は2/98~98/2であり、好ましくは3/97~97/3、さらに好ましくは5/95~95/5である。この範囲であれば、耐傷付き性および耐圧縮永久歪み性、耐摩耗性に優れ、プレス架橋成形やインジェクション架橋成形した場合に、金型汚染が少なく、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を調製できるゴム組成物が得られる。

【0078】SiH基含有化合物(C)

本発明で用いられるSiH基含有化合物(C)は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)およびアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)と反応し、架橋剤として作用する。このSiH基含有化合物(C)は、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている例えば線状、環状、分岐状構造あるいは三次元網目状構造の樹脂状物などでも使用可能であるが、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上のケイ素原子に直結した水素原子、すなわちSiH基を含んでいることが必要である。

【0079】このようなSiH基含有化合物(C)としては、通常、下記的一般組成式



で表わされる化合物を使用することができる。

【0080】上記一般組成式において、 $R^a$ は、脂肪族不飽和結合を除く、炭素原子数1~10、特に炭素原子数1~8の置換または非置換の1価炭化水素基であり、このような1価炭化水素基としては、前記 $R^1$ に例示したアルキル基の他に、フェニル基、ハロゲン置換のアルキル基たとえばトリフロロプロピル基を例示することができる。中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基が好ましく、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

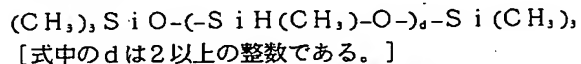
【0081】また、bは、 $0 \leq b < 3$ 、好ましくは0、 $6 < b < 2$ 、特に好ましくは1、 $5 \leq b \leq 2$ であり、cは、 $0 < c \leq 3$ 、好ましくは0、 $0.02 \leq c < 2$ 、特に好ましくは0、 $0.1 \leq c \leq 1$ であり、かつ、 $b + c$ は、 $0 < b + c \leq 3$ 、好ましくは1、 $5 < b + c \leq 2$ 、7である。

【0082】このSiH基含有化合物(C)は、1分子中のケイ素原子数が好ましくは2~1000個、特に好ましくは2~300個、最も好ましくは4~200個のオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、具体的

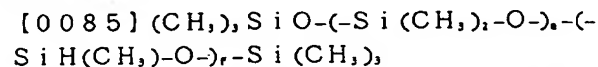
には、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン、1,3,5,7,8-ペンタメチルペンタシクロシロキサン等のシロキサンオリゴマー；分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、 $R^1_2(H)SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{1/2}$ 単位とからなり、任意に $R^1_2SiO_{1/2}$ 単位、 $R^1_2SiO_{1/2}$ 単位、 $R^1(H)SiO_{1/2}$ 単位、 $(H)SiO_{1/2}$ 単位、または $R^1SiO_{1/2}$ 単位を含み得るシリコンレジンなどを挙げることができる。

【0083】分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

【0084】

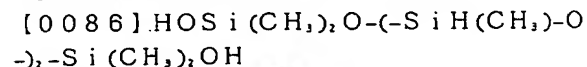


30 分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



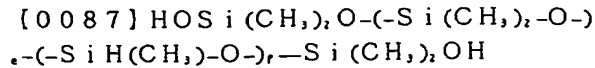
[式中のeは1以上の整数であり、fは2以上の整数である。]

40 分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



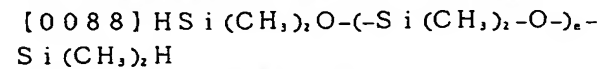
分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニ

ル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



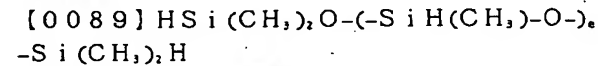
〔式中のeは1以上の整数であり、fは2以上の整数である。〕

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



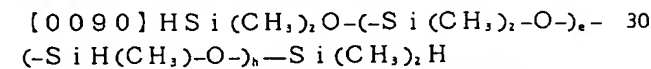
〔式中のeは1以上の整数である。〕

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



〔式中のeは1以上の整数である。〕

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



〔式中のeおよびfは、それぞれ1以上の整数である。〕

このような化合物は、公知の方法により製造することができ、たとえばオクタメチルシクロテトラシロキサンおよび/またはテトラメチルシクロテトラシロキサンと、末端基となり得るヘキサメチルジシロキサンあるいは1,3-ジハイドロ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどの、トリオルガノシリル基あるいはジオルガノハイドロジェンシロキシ基を含む化合物とを、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に、 $-10^\circ\text{C}$ ~ $+40^\circ\text{C}$ 程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

〔0091〕SiH基含有化合物(C)は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とアルケニル基含有オルガノポリシロキサン

(B)との合計量100重量部に対して、0.1~100重量部、好ましくは0.1~75重量部、より好ましくは0.1~50重量部、さらに好ましくは0.2~30重量部、さらにより好ましくは0.2~20重量部、

特に好ましくは0.5~10重量部、最も好ましくは0.5~5重量部の割合で用いられる。上記範囲内の割合でSiH基含有化合物(C)を用いると、耐圧縮永久歪みに優れるとともに、架橋密度が適度で強度特性および伸び特性に優れた架橋ゴム成形体を形成できるゴム組成物が得られる。100重量部を超える割合でSiH基含有化合物(C)を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

〔0092〕また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)およびアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)の架橋に関与する脂肪族不飽和基に対するSiH基の割合(SiH基/脂肪族不飽和基)は、0.2~20、さらには0.5~10、特に0.7~5であることが好ましい。

〔0093〕触媒(D)

本発明で任意成分として用いられる触媒(D)は、付加反応触媒であり、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)成分のアルケニル基およびアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)成分のアルケニル基たとえばビニル基と、SiH基含有化合物(C)のSiH基との付加反応(アルケンのヒドロシリル化反応)を促進するものであれば特に制限はなく、たとえば白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族元素よりなる付加反応触媒(周期律表8族金属、8族金属錯体、8族金属化合物等の8族金属系触媒)を挙げることができ、中でも、白金系触媒が好ましい。

〔0094〕白金系触媒は、通常、付加硬化型の硬化に使用される公知のものでよく、たとえば米国特許第2,970,150号明細書に記載の微粉末金属白金触媒、米国特許第2,823,218号明細書に記載の塩化白金酸触媒、米国特許第3,159,601号公報明細書および米国特許第1,59,662号明細書に記載の白金と炭化水素との錯化合物、米国特許第3,516,946号明細書に記載の塩化白金酸とオレフィンとの錯化合物、米国特許第3,775,452号明細書および米国特許第3,814,780号明細書に記載の白金とビニルシロキサンとの錯化合物などが挙げられる。より具体的には、白金の単体(白金黒)、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、あるいはアルミナ、シリカ等の担体に白金の担体を担持させたものなどが挙げられる。

〔0095〕上記パラジウム系触媒は、パラジウム、パラジウム化合物、塩化パラジウム酸等からなり、また、上記ロジウム系触媒は、ロジウム、ロジウム化合物、塩化ロジウム酸等からなる。

〔0096〕触媒(D)はエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)との合計量100重量部に対して、0.1~100,000重量pp

m、好ましくは0.1~10,000重量ppm、さらに好ましくは1~5,000重量ppmの割合で用いられる。

【0097】上記範囲内の割合で触媒(D)を用いると、架橋密度が適度で強度特性および伸び特性に優れた架橋ゴム成形体を形成できるゴム組成物が得られる。100,000重量ppmを超える割合で触媒(D)を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

【0098】なお、本発明においては、上記触媒(D)を含まないゴム組成物の未架橋ゴム成形体に、光、 $\gamma$ 線、電子線等を照射して架橋ゴム成形体を得ることもできる。

#### 反応抑制剤(E)

本発明で触媒(D)とともに任意成分として用いられる反応抑制剤(E)としては、ベンゾトリアゾール、エチニル基含有アルコール(たとえばエチニルシクロヘキサノール等)、アクリロニトリル、アミド化合物(たとえばN,N-ジアリルアセトアミド、N,N-ジアリルベンズアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-o-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-m-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-p-フタル酸ジアミド等)、イオウ、リン、窒素、アミン化合物、イオウ化合物、リン化合物、スズ、スズ化合物、テトラメチルテトラヒニルシクロテトラシロキサン、ハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物などが挙げられる。

【0099】反応抑制剤(E)は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)との合計量100重量部に対して、0~50重量部、通常0.0001~50重量部、好ましくは0.0001~30重量部、より好ましくは0.0001~20重量部、さらに好ましくは0.0001~10重量部、特に好ましくは0.0001~5重量部の割合で用いられる。

【0100】50重量部以下の割合で反応抑制剤(E)を用いると、架橋スピードが速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れたゴム組成物が得られる。50重量部を超える割合で反応抑制剤(E)を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

#### 【0101】その他の成分

本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、未架橋のままでも用いることができるが、架橋ゴム成形体あるいは架橋ゴム発泡成形体のような架橋物として用いた場合に最もその特性を発揮することができる。

【0102】本発明に係る架橋可能なゴム組成物中に、意図する架橋物の用途等に応じて、従来公知のゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤、加硫促進剤、有機過酸化物、架橋助剤、発泡剤、発泡助剤、着色剤、分散剤、難燃剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0103】上記ゴム補強剤は、架橋ゴムの引張強度、

引き裂き強度、耐摩耗性などの機械的性質を高める効果がある。このようなゴム補強剤としては、具体的には、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等のカーボンブラック、シランカップリング剤などにより表面処理が施されているこれらのカーボンブラック、微粉ケイ酸、シリカなどが挙げられる。

【0104】シリカ具体例としては、煙霧質シリカ、沈降性シリカなどが挙げられる。これらのシリカは、ヘキサメチルジシラザン、クロロシラン、アルコキシシラン等の反応性シランあるいは低分子量のシロキサン等で表面処理されていてもよい。また、これらシリカの比表面積(BED法)は、好ましくは50m<sup>2</sup>/g以上、より好ましくは100~400m<sup>2</sup>/gである。

【0105】これらのゴム補強剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、ゴム補強剤の配合量は通常、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)との合計量100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

【0106】上記無機充填剤としては、具体的には、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。これらの無機充填剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、無機充填剤の配合量は通常、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)との合計量100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

【0107】上記軟化剤としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；コールター、コールターピッチ等のコールター系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；トール油；サブ；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸および脂肪酸塩；石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質を挙げることができる。中でも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

【0108】これらの軟化剤の配合量は、架橋物の用途により適宜選択される。上記老化防止剤としては、たとえばアミン系、ヒンダードフェノール系、またはイオウ系老化防止剤などが挙げられるが、これらの老化防止剤は、上述したように、本発明の目的を損なわない範囲で用いられる。

【0109】本発明で用いられるアミン系老化防止剤と



しては、ジフェニルアミン類、フェニレンジアミン類などが挙げられる。ジフェニルアミン類としては、具体的には、p- (p-トルエン・スルホニルアミド)-ジフェニルアミン、4,4'- (α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、4,4'- ジオクチル・ジフェニルアミン、ジフェニルアミンとアセトンとの高温反応生成物、ジフェニルアミンとアセトンとの低温反応生成物、ジフェニルアミンとアニリンとアセトンとの低温反応物、ジフェニルアミンとジイソブチレンとの反応生成物、オクチル化ジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、

p, p'- ジオクチル・ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミンなどが挙げられる。  
【0110】フェニレンジアミン類としては、具体的には、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、n-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'- (3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス (1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス (1,4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス (1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N- (1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、フェニルヘキシル-p-フェニレンジアミン、フェニルオクチル-p-フェニレンジアミン等のp-フェニレンジアミン類などが挙げられる。

【0111】これらの中でも、特に4,4'- (α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンが好ましい。これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0112】本発明で用いられるヒンダードフェノール系老化防止剤としては、具体的には (1) 1,1,3-トリス- (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、(2) 4,4'-ブチリデンビス- (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、(3) 2,2-チオビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、(4) 7-オクタデシル-3- (4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、(5) テトラキス- [メチレン-3- (3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、(6) ペンタエリスリトール-テトラキス [3- (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、(7) トリエチレングリコール-ビス [3- (3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、(8) 1,6-ヘキサジオール-ビス [3- (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、(9) 2,4-ビス (n-オクチルチオ)-6- (4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1,3,5-トリアジン、(10) トリス- (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、(11) 2,2-チオ-ジェ

チレンビス [3- (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、(12) N,N'-ヘキサメチレンビス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)-ヒドロシナアミド、(13) 2,4-ビス [ (オクチルチオ)メチル]-α-クレゾール、(14) 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-ホスホネート-ジエチルエステル、(15) テトラキス [メチレン (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメイト)]メタン、(16) オクタデシル-3- (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸エステル、(17) 3,9-ビス [2- {3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4-8,10-テトラオキサスピロ [5,5]ウンデカンなどを挙げることができる。中でも、特に (5)、(17) のフェノール化合物が好ましい。

【0113】本発明で用いられるイオウ系老化防止剤としては、通常ゴムに使用されるイオウ系老化防止剤が用いられる。具体的には、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルイミダゾールの亜鉛塩等のイミダゾール系老化防止剤；ジミリスチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス- (β-ラウリル-チオプロピオネート)等の脂肪族チオエーテル系老化防止剤などを挙げることができる。これらの中でも、特に2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、ペンタエリスリトール-テトラキス- (β-ラウリル-チオプロピオネート)が好ましい。

【0114】上記の加工助剤としては、通常のゴムの加工に使用される化合物を使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸の塩；リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸のエステル類などが挙げられる。

【0115】このような加工助剤は、通常、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) とアルケニル基含有オルガノポリシロキサン (B) との合計量100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは5重量部以下の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0116】本発明においては、上述した触媒 (D) の他に有機過酸化物を使用して、付加架橋とラジカル架橋



の両方を行なってもよい。有機過酸化物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) とアルケニル基含有オルガノポリシロキサン (B) との合計量100重量部に対し、0.1~10重量部程度の割合で用いられる。有機過酸化物としては、ゴムの架橋の際に通常使用されている従来公知の有機過酸化物を使用することができる。

【0117】また、有機過酸化物を使用するときは、架橋助剤を併用することが好ましい。架橋助剤としては、具体的には、イオウ；p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレート等のメタクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等のアリル系化合物；マレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。このような架橋助剤は、使用する有機過酸化物1モルに対して0.5~2モル、好ましくは約等モルの量で用いられる。

【0118】上記の発泡剤としては、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等の無機発泡剤；N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ化合物；ベンゼンスルホンヒドラジド、トルエンスルホンヒドラジド、p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホンヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホンヒドラジド等のスルホンヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルホンアジド、p-トルエンスルホンヒドラジド等のアジド化合物などが挙げられる。

【0119】これらの発泡剤は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) とアルケニル基含有オルガノポリシロキサン (B) との合計量100重量部に対して、0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部の割合で用いられる。上記のような割合で発泡剤を用いると、比重0.03~0.8g/cm<sup>3</sup>の発泡体を製造することができるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0120】また、必要に応じて、発泡剤と併用して、発泡助剤を使用してもよい。発泡助剤は、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの作用をする。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しょう酸等の有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

【0121】これらの発泡助剤は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) とアルケニル基含有オルガノポリシロキサン (B) との合計量100重量部に対して、0.01~10重量部、好

ましくは0.1~5重量部の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0122】また、本発明に係る架橋可能なゴム組成物中に、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の他のゴムとブレンドして用いることができる。このような他のゴムとしては、天然ゴム (NR)、イソブレンゴム (IR) などのイソブレン系ゴム、ブタジエンゴム (BR)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、クロロブレンゴム (CR) などの共役ジエン系ゴムを挙げることができる。

#### 【0123】ゴム組成物およびその用途

本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース；自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材；自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジまたは他の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA機器用ロール、工業用ロール；土木建築用止水シート；家庭用ゴム製品などの製造の際に好適に用いられる。

【0124】上記自動車用ウェザーストリップとしては、たとえばドアウェザーストリップ、トランクウェザーストリップ、ラゲージウェザーストリップ、ルーフサイドレールウェザーストリップ、スライドドアウェザーストリップ、ベンチレータウェザーストリップ、スライディングルーフパネルウェザーストリップ、フロントウインドウェザーストリップ、リヤウインドウェザーストリップ、クォーターウインドウェザーストリップ、ロックピラーウェザーストリップ、ドアガラスアウナーウェザーストリップ、ドアガラスインナーウェザーストリップ、ダムウインドシールド、クラスランチャネル、ドアミラー用ブラケット、シールヘッドランプ、シールカウルトップなどが挙げられる。

【0125】上記自動車用ホースとしては、たとえばブレーキホース、ラジエーターホース、ヒーターホース、エアークリーナーホースなどが挙げられる。上記自動車用防振ゴムとしては、たとえばエンジンマウント、液封エンジンマウント、ダンパーブリー、チェーンダンパー、キャブレターマウント、トーションダンパー、ストラットマウント、ラバーブッシュ、バンパゴム、ヘルパーゴム、スプリングシート、ショックアブソーバー、空気ばね、ボディマウント、バンパガード、マフラーサポート、ゴムカップリング、センターベアリングサポート、クラッチ用ゴム、デフマウント、サスペンションブッシュ、すべりブッシュ、クッションストラットバー、ストッパ、ハンドルダンパー、ラジエーターサポーター、マフラーハンガーなどが挙げられる。

【0126】上記鉄道用防振ゴムとしては、たとえばスラブマット、バラスマット、軌道マットなどが挙げられる。上記産業機械用防振ゴムとしては、たとえばエキスパンションジョイント、フレキシブルジョイント、ブッシュ、マウントなどが挙げられる。

【0127】上記伝動ベルトとしては、たとえばVベルト、平ベルト、歯付きベルトなどが挙げられる。上記搬送用ベルトとしては、たとえば軽搬送用ベルト、円筒形ベルト、ラフトップベルト、フランジ付き搬送用ベルト、U型ガイド付き搬送用ベルト、Vガイド付き搬送用

ベルトなどが挙げられる。【0128】上記自動車用カップ・シール材としては、たとえばマスタシリンダーピストンカップ、ホイールシリンダーピストンカップ、等速ジョイントブーツ、ピンブーツ、カストカバー、ピストンシール、パッキン、Oリング、ダイヤフラムなどが挙げられる。

【0129】上記産業機械用シール材としては、たとえばコンデンサーパッキン、Oリング、パッキンなどが挙げられる。上記自動車用ウェザーストリップスポンジとしては、たとえばドアウェザーストリップスポンジ、ボンネットウェザーストリップスポンジ、トランクルームウェザーストリップスポンジ、サンルーフウェザーストリップスポンジ、ベンチレーターウェザーストリップスポンジ、コーナースポンジなどが挙げられる。

【0130】上記建築用シールスポンジとしては、たとえばガスケット、エアータイト、目地材、戸当たり部のシールスポンジなどが挙げられる。上記他の発泡体としては、たとえばホース保護用スポンジ、クッション用スポンジ、断熱スポンジ、シンシレーションパイプなどが挙げられる。

【0131】上記OA機器用ロールとしては、たとえば帯電ロール、転写ロール、現像ロール、給紙ロールなどが挙げられる。上記工業用ロールとしては、たとえば製鉄用ロール、製紙用ロール、印刷用電線ロールなどが挙げられる。

【0132】上記家庭用ゴム製品としては、たとえば雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラテックス、ゴルフボールなどが挙げられる。上記土木建築用止水シートのうち建築用止水シートとしては、ルーフィングシートなどが挙げられ、また、土木用止水シートとしては、貯水池用止水シート、ゴム処理場用止水シートなどが挙げられる。

【0133】また、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、常温での架橋が可能であり、また、反応射出成形(RIM)用に好適に用いられる。さらに、熱可塑性エラストマーの製造の際に用いることができるし、熱可塑性樹脂やエンジニアリングプラスチックの改質にも用いることができる。

【0134】本発明に係る自動車用ウェザーストリップ、ホース(自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース)、防振ゴム(自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴ

ム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム)、ベルト(伝動ベルト、搬送用ベルト)、シール材(自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材)、発泡体(自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジおよび他の発泡体)、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品、OA機器用ロール、工業用ロール、土木建築用止水シートおよび家庭用ゴム製品は、前述した、本発明に係る架橋可能なゴム組成物からなる。

#### 【0135】ゴム組成物およびその架橋ゴム成形体の調製

上述したように、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、未架橋のままでも用いることもできるが、架橋ゴム成形体あるいは架橋ゴム発泡成形体のような架橋物として用いた場合に最もその特性を発揮することができる。

【0136】本発明に係る架橋可能なゴム組成物から架橋物を製造するには、通常一般のゴムを加硫(架橋)するときと同様に、未架橋の配合ゴムを一度調製し、次いで、この配合ゴムを意図する形状に成形した後に架橋を行えばよい。

【0137】架橋方法としては、架橋剤(SiH基含有化合物(C))を使用して加熱する方法、または光、 $\gamma$ 線、電子線照射による方法のどちらを採用してもよい。まず、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、たとえば次のような方法で調製される。

【0138】すなわち、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、バンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスのようなインターナルミキサー(密閉式混合機)類により、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)、および必要に応じてゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤などの添加剤を好ましくは80~170℃の温度で3~10分間混練した後、オープンロールのようなロール類、あるいはニーダーを使用して、SiH基含有化合物(C)、および必要に応じて触媒(D)、反応抑制剤(E)、加硫促進剤、架橋助剤、発泡剤、発泡助剤を追加混合し、好ましくはロール温度80℃以下で1~30分間混練した後、分出しすることにより調製することができる。

【0139】本発明においては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)およびアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)と、とゴム補強剤、無機充填剤等とは高温で混練りすることができるが、SiH基含有化合物(C)と触媒(D)とは同時に高温で混練りすると、架橋(スコーチ)してしまうことがあるため、SiH基含有化合物(C)と触媒(D)とを同時に添加する場合は、80℃以下で混練りすることが好ましい。SiH基含有化合物(C)と触媒(D)のうち、一方の成分を添加する場合は80℃を超える高温でも混練りすることができる。なお、混練りに

よる発熱に対して、冷却水を使用することも場合によっては好ましい。

【0140】また、インターナルミキサー類での混練温度が低い場合には、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)およびアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(B)と、SiH基含有化合物(C)、ゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤などとともに、老化防止剤、着色剤、分散剤、難燃剤、発泡剤などを同時に混練してもよい。

【0141】上記のようにして調製された、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、押出成形機、カレンダーロール、プレス、インジェクション成形機、トランスファー成形機などを用いる種々の成形法より、意図する形状に成形され、成形と同時にまたは成型物を加硫槽内に導入し、架橋することができる。120~270℃の温度で1~30分間加熱するか、あるいは前記した方法により光、 $\gamma$ 線、電子線を照射することにより架橋物が得られる。この架橋の段階は金型を用いてもよいし、また金型を用いないで架橋を実施してもよい。金型を用いない場合は成形、架橋の工程は通常連続的に実施される。加硫槽における加熱方法としては、熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF(極超短波電磁波)、スチームなどの加熱槽を用いることができる。

【0142】また、分子量の低いエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)を用いる場合には、ゴム(A)が液体状態にあるため、液体の状態でSiH基含有化合物(C)を混合し、必要に応じて触媒(D)、反応抑制剤(E)、発泡剤、発泡助剤を混合し、意図する形状の金型に流し室温で架橋させることができる。

【0143】

【発明の効果】本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、架橋速度が速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れ、HAV、UHFなどの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性、耐摩耗性、耐金型汚染性などの特性に優れた架橋ゴム成形体を提供することができる。

【0144】本発明に係る架橋可能なゴム組成物から得られる架橋ゴム成形体は、上記のような効果を有するので、自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース等のホース；自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム等の防振ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト等のベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材等のシール材；自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジ、その他ホース保護用スポンジ、クッション用スポンジ、断熱スポンジ、シンシユレーションパイプ等の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA機器用ロール、工業用ロール；建築用止水シート、土木用止水シート；雨具、

輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラテックス、ゴルフボール等の家庭用品；プラスチック改質用、熱可塑性エラストマー用、水架橋ゴム用、熱可塑性樹脂改質剤、エンジニアリングプラスチック改質用などの用途に広く用いられる。

【0145】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に何ら限定されるものではない。

【0146】なお、実施例、比較例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度 $[\eta]$ 、分子量分布(Mw/Mn)、 $\gamma_2/\gamma_1$ 、有効網目鎖密度( $\nu$ )、 $\gamma_2/\gamma_1$ と有効網目鎖密度(架橋密度の指標)との関係、分岐指数は、次のような方法で測定ないし求めた。

(1) 共重合体ゴムの組成

共重合体ゴムの組成は $^{13}\text{C}$ -NMR法で測定した。

(2) 共重合体ゴムのヨウ素価

共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

(3) 極限粘度 $[\eta]$

共重合体ゴムの極限粘度 $[\eta]$ は、135℃デカリン中で測定した。

(4) 分子量分布(Mw/Mn)

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表わした。GPCには、カラムに東ソー(株)製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロロベンゼンを用いた。

(5)  $\gamma_2/\gamma_1$

共重合体ゴムの100℃でのメルトフローカーブを求め、ずり応力 $0.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのずり速度 $\gamma_1$ とずり応力 $2.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのずり速度 $\gamma_2$ との比( $\gamma_2/\gamma_1$ )を求めた。

【0147】 $L/D=60\text{ mm}/3\text{ mm}$

(6) 有効網目鎖密度( $\nu$ )

JIS K 6258(1993年)に従い、トルエンに37℃×72時間浸漬させ、Flory-Rehnerの式より有効網目鎖密度を算出した。

【0148】

【数1】

$$\nu(\text{個/cm}^3) = \frac{\nu_R + \ln(1 - \nu_R) + \mu \nu_R^2}{-V_0(\nu_R^{1/3} - \nu_R/2)}$$

【0149】 $\nu_R$ ：膨潤した加硫ゴム中における膨潤した純ゴムの容積(純ゴム容積+吸収した溶剤の容積)に対する純ゴムの容積分率

$\mu$ ：ゴム-溶剤間の相互作用定数=0.49

$V_0$ ：溶剤の分子容

$\nu(\text{個/cm}^3)$ ：有効網目鎖濃度。純ゴム1cm<sup>3</sup>中の有効網目鎖の数。

〔0150〕サンプルの作製：共重合体ゴム100gに対し、ジクミルパーオキサイド0.01モルを添加し、混練温度50℃で8インチロールオープンロールを用いて、日本ゴム協会標準規格（SRIS）に記載の方法により混練を行ない、得られた混練物を170℃で10分間プレス加硫してサンプルを作製した。

〔7〕 $\gamma_2/\gamma_1$ と有効網目鎖密度（架橋密度の指標）との関係

$\text{Log}(\gamma_2/\gamma_1)/\nu$ を計算により求めた。

〔8〕分岐指数

長鎖分岐を有しないEPR（分子量の異なる4サンプル）について動的粘弾性試験機を用いて複素粘性率 $\eta^*$ の周波数分散を測定した。

〔0151〕0.01rad/secと8rad/secのときの複素粘性率 $\eta^*$ を求め、複素粘性率 $\eta_{11}^*$ (0.01rad/sec)を縦軸に、複素粘性率 $\eta_{11}^*$ (8rad/sec)を横軸にプロットし、基準ラインを作成し、そのラインの延長線上にある $\eta_{11}^* = 1 \times 10^3/\text{Pa}\cdot\text{s}$ のときの $\eta_{110}^*$ を測定した。

〔0152〕次に、対象サンプルについても同様に、0.01rad/secと8rad/secのときの複素粘性率 $\eta^*$ を求め、複素粘性率 $\eta_{11}^*$ (0.01rad/sec)を縦軸に、複素粘性率 $\eta_{11}^*$ (8rad/sec)を横軸にプロットする。このプロットは基準ラインよりも大きな値となり、長鎖分岐が多いほど基準ラインよりも大きく離れていく。

〔0153〕次に、このプロットの上を通るように基準ラインを平行移動させ、複素粘性率 $\eta_{11}^* = 1 \times 10^3/\text{Pa}\cdot\text{s}$ との交点 $\eta_{110}^*$ を測定した。上記のようにして測定した $\eta_{110}^*$ および $\eta_{1100}^*$ の値を下式に適用し、分岐指数

を算出した。

〔0154〕

分岐指数 =  $(\log \eta_{110}^* - \log \eta_{1100}^*) \times 10$

上記測定条件は、次の通りである。

・基準サンプル：4種類のEPR

三井化学（株）製、タフマーP-0280、P-0480、P-0680、P-0880（商品名）

・動的粘弾性試験機（RDS）：Rheometric社

・サンプル：2mmシートを直径25mmの円状に打ち

抜いて使用。

・温度：190℃

・歪み率：1%

・周波数依存：0.001～500rad/sec

〔0155〕

〔製造例1〕〔エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の製造〕攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器（攪拌回転数=250rpm）を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを60リットル、エチレンを3.7kg、プロピレンを8.0kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを480gの速度で、また、水素を50Nリットル、触媒としてVOC1、を48ミリモル、Al(Et)<sub>2</sub>Clを240ミリモル、Al(Et)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を48ミリモルの速度で連続的に供給した。

〔0156〕以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・ランダム共重合体ゴム（A-1）が均一な溶液状態で得られた。

〔0157〕その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。

〔0158〕上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・ランダム共重合体ゴム（A-1）の物性を表1に示す。

〔0159〕

〔製造例2～4〕製造例1において、重合条件を表1の通りに変えることにより、異なる性状のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（A-2）、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-3）、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエンランダム共重合体ゴム（A-4）、を得た。得られた共重合体ゴム（A-2）、（A-3）、（A-4）の物性を表1に示す。

〔0160〕

〔表1〕

表 1

共重合体 ゴム	触媒	Al/Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	重合温度 (°C)	重合圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	触媒 71-ド (mmol/h)	ジエ 71-ド (g/h)	α-β71-ド
A-1	VOCl <sub>3</sub> -Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub> /Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	5/1	40	6.5	48	VNB	71-ド 480 71-ド 480
A-2	VOCl <sub>3</sub> -Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub> /Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	7/2	40	7.2	90	VNB	71-ド 550 71-ド 550
A-3	VOCl <sub>3</sub> -Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub> /Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	5/1	45	6.5	65	ENB	71-ド 350 71-ド 350
A-4	VOCl <sub>3</sub> -Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub> /Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	7/2	45	6.3	75	DCPD	71-ド 480 71-ド 480

共重合体 ゴム	71-ド (kg/h)	H <sub>2</sub> (NL/h)	収量 (kg/h)	71-ド (mol)	[η] (dl/g)	IV (g/100g)	71-ド (g/100g)	有効網目密度 (×10 <sup>-4</sup> 個/cm <sup>3</sup> )	Log(71-ド/71-ド) /ν	Mw/Mn	分岐指数
A-1	3.7/8.0	50	4.5	75	1.83	10.9	145.1	31.8	0.068	28.2	13.2
A-2	2.8/11.5	40	4.1	50	1.1	15	—	—	—	40	11.5
A-3	3.2/9.5	7	4.8	66	1.98	13	27.7	14.2	0.102	5.1	3.5
A-4	3.2/9.3	12	4.5	66	1.85	12	54.6	14.0	0.124	9.5	8.4

(註1) VNB : 5-ビニル-2-ノルボルネン、ENB : 5-エチル-2-ノルボルネン、DCPD : ジシクロペンタジエン

(註2) Et : エトキシ基

(註3) IV : ヨウ素価

【0161】

【実施例1】まず表1に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)100重量部と、比表面積が200m<sup>2</sup>/gのシリカアエロジル200〔商品名、日本アエロジル(株)製〕35重量部を、8インチロール(前ロールの表面温度30℃、後ロールの表面温度30℃、前ロールの回転数16rpm、後ロールの回転数18rpm)で10分間混練し、配合ゴムコンパウンド(1)を作製した。

【0162】次いで、メチル基とビニル基を有するポリシロキサン〔平均重合度8000の両末端がジメチルビニルシリル基で封入されたビニル基含量が0.11mol%〕100重量部と、比表面積が200m<sup>2</sup>/gのシリカアエロジル200〔商品名、日本アエロジル(株)製〕

35重量部と、ジメチルポリシロキサン〔両末端がシラノール基で封入された平均重合度が10〕1重量部を、8インチロール(前ロールの表面温度30℃、後ロールの表面温度30℃、前ロールの回転数16rpm、後ロールの回転数18rpm)で10分間混練し、配合ゴムコンパウンド(2)を作製した。

【0163】次に、上記配合ゴムコンパウンド(1)121.5重量部と配合ゴムコンパウンド(2)13.5重量部を、8インチロール(前ロールの表面温度30℃、後ロールの表面温度30℃、前ロールの回転数16rpm、後ロールの回転数18rpm)で10分間混練し、配合ゴムコンパウンド(3)を作製した。

【0164】次いで、この配合ゴムコンパウンド(3)に、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Si(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>で示されるオルガ

ノハイドロジェンポリシロキサン1.5重量部、反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール0.06重量部を加えて10分間混練した後に、塩化白金酸濃度2重量%のイソプロピルアルコール溶液0.1重量部を8インチロール（前ロールの表面温度30℃、後ロールの表面温度30℃、前ロールの回転数16rpm、後ロールの回転数18rpm）にて添加、5分間混合し、得られたゴムコンパウンド（4）から、140℃で10分間圧縮成形を行なって厚さ2mmのシートを成形した。

【0165】また、上記熱硬化前の架橋剤入りゴムコンパウンド（4）から8インチロール（前ロールの表面温度30℃、後ロールの表面温度30℃、前ロールの回転数16rpm、後ロールの回転数18rpm）にて2mm厚のシートを成形した後、50トンプレス成形機を用いて40℃で6分間加圧し、厚み2mmの未架橋シートを調製した、この未架橋シートを200℃雰囲気下のHAV（ホットエアー加硫槽）に5分間放置し、無圧で架橋シートを作製した。

【0166】得られた架橋シートについて引張試験、耐熱老化性試験、耐傷付き性試験、圧縮永久歪み試験および耐摩耗試験を下記の方法に従って行なった。

#### （1）引張試験

JIS K6251に従って、測定温度23℃、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行ない、架橋シートの破断時の強度T<sub>b</sub>と伸びE<sub>b</sub>を測定した。

#### （2）耐熱老化性試験

JIS K6257に従って、耐熱老化性試験を行なった。すなわち、架橋シートを150℃のオーブン中に72時間入れて老化させた後、測定温度23℃、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行ない、架橋シートの破断時の伸びと強度を測定し、引張強さ保持率A<sub>b</sub>（T<sub>b</sub>）と、伸び保持率A<sub>b</sub>（E<sub>b</sub>）を算出した。

#### （3）耐傷付き性試験

HAV（ホットエアー加硫槽）より取り出した直後の架橋シート表面をHBの鉛筆でひっかき、その傷付き状態を肉眼で観察し、耐傷付き性の評価を4段階で行なった。

#### ＜耐傷付き性の4段階評価＞

- A：表面に傷が全く付かないもの
- B：表面にわずかに傷が付くもの
- C：傷が付くもの
- D：傷が著しく激しいもの

#### （4）圧縮永久歪み試験

JIS K6250に従い、作製した架橋シートを積層し、JIS K6262に準拠して圧縮永久歪み試験を行なった。この試験条件は150℃×22hrsである。

#### （5）耐摩耗試験

JIS K6264に従い、テーバー摩耗試験を下記条件で行ない、摩耗量を測定した。

#### ＜条件＞

研磨砥石：H22、JIS R 6211の3に規定する1号平形

試験時の荷重：2.45N

試験片の試験回数：1000回

試験片の厚さ：2.5mm

また、金型汚染性試験を以下の条件で行なった。すなわち、縦型射出成型機（松田製作所製V1-75P）を用いて、ストローク7.7mm、最大型締力：75トン、架橋温度160℃、架橋時間100秒で金型表面に汚染が発生するまでのショット数を測定した。このショット数を耐金型汚染性の指標とした。

【0167】これらの結果を表2に示す。

【0168】

【実施例2】実施例1において、実施例1で用いたゴムコンパウンド（1）の配合量を121.5重量部から81重量部に変更し、実施例1で用いたゴムコンパウンド（2）の配合量を13.5重量部から54重量部変更した以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0169】

【実施例3】実施例1において、実施例1で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の代わりに、表1に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-2）を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0170】

【比較例1】実施例1において、実施例1で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の代わりに、表1に示すエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-3）を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0171】

【比較例2】実施例1において、実施例1で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の代わりに、表1に示すエチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエンランダム共重合体ゴム（A-4）を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0172】

【比較例3】実施例1において、実施例1で用いたゴムコンパウンド（1）の配合量を121.5重量部から135重量部に変更し、ゴムコンパウンド（2）の配合量を13.5重量部から0重量部に変更した以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0173】

【比較例4】実施例1において、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Si(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>で示されるSiH基含有化合物1、

- 5重量部、エチニルシクロヘキサノール0.06重量部  
 および塩化白金酸濃度2重量%のイソプロピルアルコール溶液0.1重量部の代わりに、ジクミルパーオキサイド〔三井化学(株)製、商品名 三井DCP-40C〕3.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

【0174】結果を表2に示す。

【0175】

【比較例5】実施例1において、 $C_6H_5-Si(OSi(CH_3)_2H)_2$ で示されるSiH基含有化合物1.10

5重量部、エチニルシクロヘキサノール0.06重量部\*

\*および塩化白金酸濃度2重量%のイソプロピルアルコール溶液0.1重量部の代わりに、イオウ1.5重量部、2-メルカトベンゾチアゾール〔三新化学工業(株)製、商品名 サンセラーM〕0.5重量部、テトラメチルチウラムジスルファイド〔三新化学工業(株)製、商品名 サンセラーTT〕1.0重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

【0176】結果を表2に示す。

【0177】

【表2】

表 2

組成物 [重量部]	実 施 例			比 較 例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
組成物								
共重合体ゴム(A-1)	90	60				100	90	90
共重合体ゴム(A-2)			90					
共重合体ゴム(A-3)				90				
共重合体ゴム(A-4)					90			
ポリシロキサン	10	40	10	10	10		10	10
SiH基含有化合物	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
塩化白金酸2重量%のIPA溶液	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
エチニルシクロヘキサノール	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06		
ジクミルパーオキサイド							3.5	
イオウ								1.5
サンセラーM								0.5
サンセラーTT								1
シリカ(アエロジル200)	35	35	35	35	35	35	35	35
耐金型汚染性 ショット数 [回]	120	250	105	架橋 不十分	架橋 不十分	52	85	105
架橋ゴム物性								
耐摩耗性 摩耗量 [g]	23	15	29			62	65	32
CS(150℃×22H) [%]	29	23	33			31	19	78
耐熱老化性(150℃×72H)								
Ar(Ta) [%]	112	105	121			120	119	43
Ar(Ea) [%]	63	72	56			50	52	22
引張強さ Ta [MPa]	12.4	10.8	10.4			12.2	11.3	13.4
伸び Es [%]	190	170	180			180	190	230
耐傷付き性	A	A	A	D	D	A	D	A

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコード(参考)

C08J 9/04

CES

C08J 9/04

CES 4J100

101

101 5G305

C08K 3/00

C08K 3/00

3/08

3/08

3/10

3/10

5/00

5/00

5/5415

5/5415

5/5425

5/5425

C08L 83/05

C08L 83/05

83/07

83/07

C09K 3/10

C09K 3/10

Z

F16F 15/08

F16F 15/08

D

H01B 3/28

H01B 3/28

// B29K 83:00  
 B29L 29:00  
 31:26  
 31:32

- (72)発明者 菊 地 義 治  
 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内
- (72)発明者 川 崎 雅 昭  
 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内
- (72)発明者 中 村 勉  
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
 信越化学工業株式会社内
- (72)発明者 平 林 佐太央  
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
 信越化学工業株式会社内
- (72)発明者 吉 田 武 男  
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
 信越化学工業株式会社内

Fターム(参考) 3J048 BA01 BB10 EA01 EA15 EA36  
 4F074 AA25 AA91 AA95 AA98 AB05  
 AC01 AC09 BA02 BA12 CC22X  
 CC46 DA09 DA35 DA39 DA47  
 DA48 DA59  
 4F213 AA09 AA33 AA45 AD15 AE02  
 AE07 AG08 AG16 AG20 AH04  
 AH13 AH23 AH33 AH35 AH61  
 AH67 AH70 WA04 WA05 WA06  
 WA55 WA56 WA90 WA97 WB01  
 WB18 WF01 WF05 WK01 WK03  
 4H017 AA03 AB07 AC13 AD03 AD05  
 AE03 AE05  
 4J002 BB15W CP04Y CP12X DA049  
 DA059 DA068 EN009 EP019  
 ET009 EU169 EX016 EX037  
 EX039 FD158 FD209 GC00  
 GM01 GN00 GQ01 GR00  
 4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA15Q  
 AA16Q AA17Q AA19Q AA21Q  
 AS15R AU21R BA16H BA27R  
 BC55H CA05 HA61 JA24  
 JA28 JA44 JA57  
 5G305 AA02 AA04 AA14 AB15 AB18  
 AB24 AB35 AB36 BA13 CA08  
 CA26 CA47 CB26